

Tomasz Durejko¹, Zbigniew Bojar²

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej, ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

MATERIAŁY NA BAZIE FAZ MIĘDZYMETALICZNYCH Z UKŁADU Fe-Al OTRZYMYWANE ZMODYFIKOWANĄ METODĄ PRASOWANIA W PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE

W pracy zaproponowano autorski dwuetapowy proces otrzymywania spieków na bazie fazy międzymetalicznej FeAl. Etap pierwszy obejmuje przygotowanie wypraski wstępnej z mieszaniny proszków składników elementarnych, o składzie stechiometrycznym 60% Fe i 40% Al atomowo, w podwyższonej temperaturze. Zastosowanie obciążenia cyklicznie zmiennego podczas prasowania w podwyższonej temperaturze intensyfikuje fragmentację błonek tlenkowych oraz ułatwia procesy dyfuzyjnego nasycania ziaren czystego żelaza atomami aluminium. Procesy mechanicznej fragmentacji zachodzą również w ziarnach uzyskanego spieku. Wraz ze wzrostem częstotliwości obciążenia średnica ekwiwalentna ziaren w strukturze wypraski zmniejsza się i osiąga poziom pięciokrotnie niższy w stosunku do wsadu wejściowego. Procesy dyfuzyjne zachodzące na etapie prasowania wstępnego prowadzą do powstania wysokoalumiowej fazy Fe_2Al_5 . Ze względu na niskie właściwości mechaniczne faza ta nie może zostać wykorzystana jako finalny składnik struktury. Kolejnym etapem procesu technologicznego musi być więc odpowiednia obróbka cieplna. Na podstawie analizy układu równowagi Fe-Al zaproponowano parametry spiekania swobodnego (zasadniczego), umożliwiającego przebudowę dwufazowej struktury osnowy wypraski wstępnej (z udziałem czystego żelaza i wysokoalumiowej fazy Fe_2Al_5) w jednofazową strukturę osnowy finalnego spieku w postaci ziaren wtórnego roztworu na bazie fazy międzymetalicznej FeAl. Sprzyja temu odpowiednio dobrany skład stechiometryczny wsadowej mieszaniny proszków. Naturalnym ubocznym efektem przetwarzania proszkowej mieszaniny żelazowo-aluminiowej w wysokoalumiowy spiek jest powstanie (w znacznej części raczej zachowanie wcześniej istniejących) cząstek stabilnych tlenków, głównie Al_2O_3 . Dzięki zastosowanemu wariantowi obciążenia cyklicznie zmiennego pierwotne błonki tlenkowe ulegają fragmentacji i nie stanowią bariery dyfuzyjnej, natomiast wyraźnie korzystnie wpływają na blokowanie zjawiska rozrostu ziarna - uzyskane spieki cechują się średnią średnicą ziarna na poziomie 10÷15 μm . Struktura spieku, dwuskładnikowy kompozyt o intermetalicznej osnowie zbrojonej cząstkami Al_2O_3 , po pełnym cyklu obróbki cieplnej składa się z drobnodispersyjnych tlenków Al_2O_3 , rozmieszczonych na granicach drobnoziarnistej intermetalicznej osnowy.

Fe-Al - BASED INTERMETALLICS MATERIALS OBTAINED BY MODIFIED METHOD OF PRESSING AT ELEVATED TEMPERATURE

Nowadays Fe-Al based intermetallics are one of the most interesting new materials for high temperature application. Excellent oxidation and carburization resistance, very good corrosion and wear resistance and low cost of production are their most important advantages in comparison to another groups of intermetallics and other special alloys. The cost of manufacturing process is essential part of all cost, especially for new materials, so there are many trials to introduce unconventional solutions of processing or to modify well known technologies, such powder metallurgy.

Two stage manufacturing process of FeAl phase based intermetallic sinters was described in this work. The initial stage of manufacturing was mechanical forming of iron and aluminium elemental powders mixture (60/40 at. %) by pressing at pressure of 300 MPa, at the temperature of 620°C. Various value of cyclic pressure frequency was used - from static version up to 60 Hz.

It was stated that application of cyclic loading during initial pressing at elevated temperature intensified of oxides film fragmentation and made easier the process of aluminium diffusion. The processes of mechanical fragmentation of grains at pre-sinter structure were also observed. The higher was a frequency of applied loading the smaller was grain average diameter in final sinter (up to 5 times smaller than average diameter of initial powders particle). The structure of pre-sintered sample, after finishing the first stage of manufacturing was consisted of Fe_2Al_5 intermetallic phase and remaining part of pure iron.

On the basis of Fe-Al equilibrium system analysis the temperature of 1250°C was choose for second stage of manufacturing and chemically and structurally heterogeneous pre-sintered materials were changed into homogeneous Fe-Al based intermetallics. Natural by-product of iron-aluminium powder mixture conversion into aluminium-rich sinter is rising (or rather remaining of previously existing) oxides particles, mainly Al_2O_3 . Thanks to application of technological variant with cyclic loading, the films of oxides became fragmented and not play a role of diffusion barrier. Additionally, they distinctly influenced grain coarsening-average grain size of intermetallic matrix not exceed (10÷15 μm). The final structure of sinter, which may be treated as complex composite material is consisted of Al_2O_3 particles distributed in fine-grained FeAl intermetallic matrix.

WSTĘP

Do lat siedemdziesiątych bieżącego stulecia związki międzymetaliczne (fazy międzymetaliczne) uważano za

przydatne jako materiały funkcjonalne o specyficznych właściwościach fizycznych lub jako fazy rozproszone w konwencjonalnych stopach. W ostatnim dwudziestole-

¹ mgr inż., ² dr hab. inż.

ciu pogląd ten uległ zmianie [1]. Pod wpływem coraz lepszego poznawania unikalnych właściwości tej grupy tworzyw, w szczególności ich zachowania w wysokiej temperaturze i w środowiskach agresywnych, zrodził się pomysł wykorzystania ich jako oddzielnej grupy tworzyw konstrukcyjnych. Na przeszkodzie bezpośredniego ich zastosowania stała się wysoka kruchość w temperaturze otoczenia oraz trudności związane z procesem wytwarzania stopów litych, pozbawionych mikropęknięć i pustek, posiadających drobnoziarnistą mikrostrukturę [1-3]. Powrócono do badania układów równowagowych, w których występują związki międzymetaliczne. Przeanalizowano układy między metalami z grupy VIII z metalami grupy IVa i Va oraz aluminium i krzemem. Określono zakresy występowania poszczególnych faz, ustalono zasadnicze przyczyny kruchości tych faz w temperaturze otoczenia. Stwierdzono, że odpowiedni dobór składników stopowych faz międzymetalicznych prowadzi do obniżenia kruchości stopu. W tym samym kierunku można zmienić właściwości plastyczne poprzez odpowiednie procesy technologiczne, mające na celu rozdrobnienie struktury ziarnistej.

Na podstawie wyników licznych badań przeprowadzonych w tym zakresie wykazano, że na podstawie związków niklu, żelaza i tytanu z aluminium można wytworzyć nową klasę stopów konstrukcyjnych, które cechują się unikalnymi właściwościami mechanicznymi oraz stabilnością struktury w wysokiej temperaturze [2, 3].

Obecnie coraz większe zainteresowanie wzbudzają materiały na bazie związków międzymetalicznych z układu Fe-Al. Ich główną zaletą jest względnie niska cena w porównaniu z pozostałymi grupami materiałów na bazie faz międzymetalicznych. Istotną składową całkowitych kosztów uzyskanego tworzywa konstrukcyjnego jest koszt jego procesu wytwórczego. Wymusza to podjęcie badań również w aspekcie niekonwencjonalnych rozwiązań procesu technologicznego. Tradycyjne metody wytwórcze (topienie, odlewanie) w przypadku materiałów nowej generacji (intermetalików) są niewystarczające [1]. Powstała „lukę technologiczną” wypełniają m.in. technikami wytwarzania, bazującymi na metalurgii proszków.

Zaproponowany w poniższej pracy dwuetapowy proces technologiczny nawiązuje do tradycyjnych technik konsolidacji proszków składników elementarnych (prasowanie jednoosiowe w podwyższonej temperaturze i spiekanie swobodne), jednak ze zmianą charakteru obciążenia ze statycznego na cyklicznie zmienny. W pierwszym etapie odbywa się wstępna konsolidacja mieszaniny proszków składników elementarnych, połączona z zachodzącymi pod wpływem temperatury i nacisków procesami dyfuzyjnym, które prowadzą do uzyskania nierównowagowej struktury w postaci mieszaniny czystego żelaza i wysokoalumiowej fazy Fe_2Al_5 . Dobór odpowiednich parametrów spiekania swobodnego

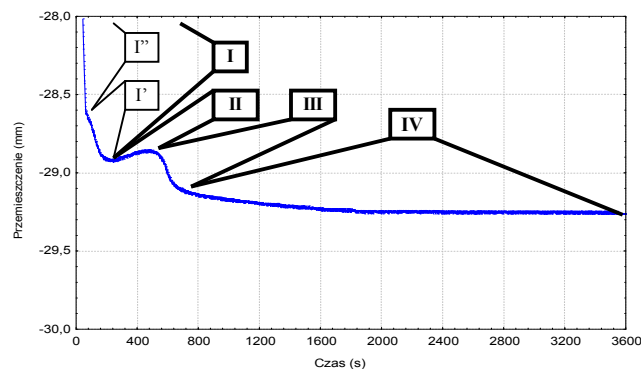
(etap II) prowadzi do przemiany niestabilnej termodynamicznie fazy Fe_2Al_5 w fazę międzymetaliczną na bazie uporządkowanego roztworu wtórnego FeAl. Struktura spieku po pełnym cyklu obróbki cieplnej składa się z intermetalicznej osnowy wzmocnionej dyspersyjnymi cząstkami tlenków Al_2O_3 , rozmieszczonych po granicach ziaren [4, 5]. Taka morfologia struktury kompozytu jest efektem oddziaływania cyklicznie zmiennego obciążenia na etapie prasowania i spiekania wstępnego.

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Wykorzystując technologię wytwarzania bazującą na mieszaninie proszków składników elementarnych, wykonano serię wyprasek różniących się parametrami procesu technologicznego odnośnie do charakteru i cykliczności obciążeń. W procesie spiekania użyto wsadu w formie mieszaniny proszków Fe i Al (60, 40% atm.) o granulacji $40\pm 60\ \mu m$.

Prasowanie i spiekanie wstępne (prasowanie w podwyższonej temperaturze) przeprowadzono na pulsatorze hydraulicznym firmy Instron w temperaturze $620^\circ C$, czasie 1 godziny, przy ciśnieniu 300 MPa i zmiennej częstotliwości obciążenia, poczynając od „statyki”, a kończąc na częstotliwości 60 Hz z krokiem co 20 Hz.

W celu identyfikacji zjawisk zachodzących podczas procesu spiekania wstępnego rejestrowano przemieszczenie stempla matrycy w funkcji czasu. Na podstawie analizy uzyskanej zależności wyodrębniono cztery podstawowe etapy formowania wypraski (rys. 1).



Rys. 1. Zmiany wymiaru liniowego wypraski w procesie formowania
Fig. 1. Changes of sinter linear dimension during forming process

Pierwszy etap zidentyfikowany jako dogęszczanie mechaniczne (I) składa się z dwóch podetapów, podczas których zachodzi przemieszczanie się cząstek proszku względem siebie (poślizg po powierzchniach cząstek - podetap I'), a następnie ich dopasowywanie poprzez odkształcenie plastyczne (podetap I''). W końcowej fazie etapu I, wskutek aktywacji cieplnej i cyklicznej zmiany nacisków jednostkowych, wzrasta kohezyny styk na granicach cząstek proszków i zostaje zainicjowana intensywne dyfuzja (w stanie stałym),

z uprzywilejowaniem kierunku - od aluminium do żelaza z powstaniem wysokoalumiowych faz międzymetalicznych (zwłaszcza Fe_2Al_5) i związanych z tym wzrostem stopnia mikroporowatości spieku. Prowadzi to do zmiany objętości właściwej materiału spiekane go w etapie II. W momencie wyczerpania zasobów czystego aluminium powstałe nieciągłości zostają zamknięte (z efektem mikrogrzewania) pod wpływem przyłożonej siły prasowania (etap III). Charakterystyka formowania spieku w tym etapie jest zbliżona do etapu I, gdyż wiąże się z plastycznym dogęszczaniem mechanicznym. Etap IV to dogęszczanie powstałych podczas procesu spiekania wstępnego faz międzymetalicznych. Charakteryzują się on łagodnym gradientem zmiany wymiaru liniowego wypraski aż do osiągnięcia stałej wartości w końcowej fazie procesu technologicznego. Na podstawie przebiegu krzywej w tym etapie dogęszczania istnieje możliwość optymalizacji procesu spiekania w aspekcie czasu trwania.

Dobór parametrów procesu spiekania zasadniczego przeprowadzono, opierając się na analizie literaturowej i wcześniejszych pracach autorskich [4, 5]. W celu uzyskania jednorodnej struktury fazowej przyjęto temperaturę 1250°C , czas 1 godzinę i atmosferę ochronną argonu.

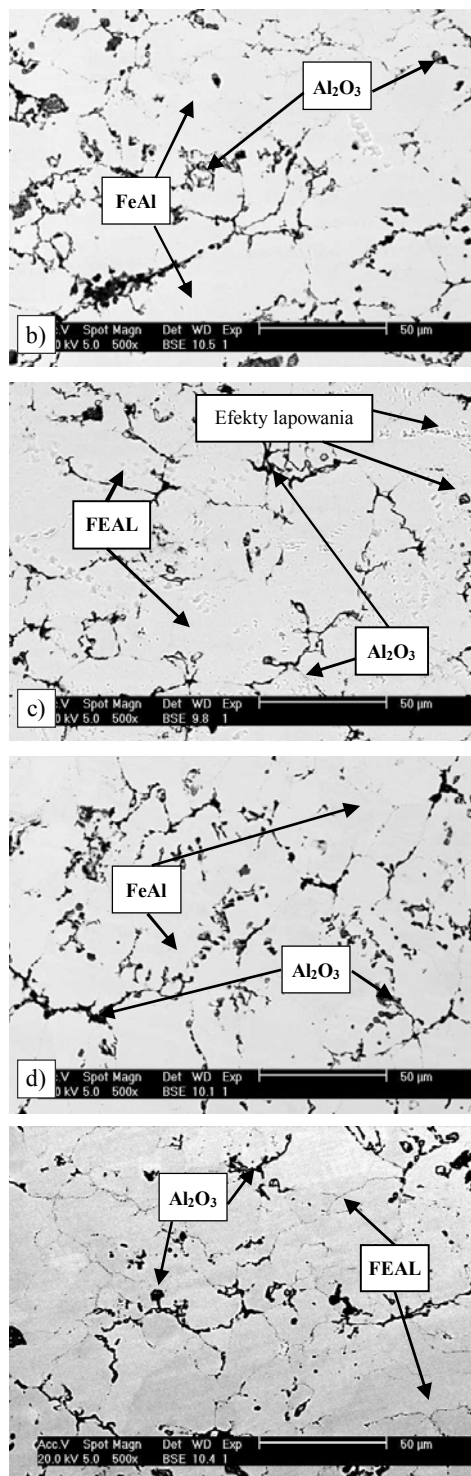
Przeanalizowano związek częstotliwości zmian obciążenia z wielkością ziaren osnowy i budową strukturalną spieków intermetalicznych. W celu określenia zmian strukturalnych otrzymanego materiału wykonano serię analiz chemicznych charakterystycznych mikroobszarów za pomocą mikroskopu skaningowego typu XL 30 firmy Philips, wykorzystując mikroanalizator rentgenowski EDS firmy EDAX, stanowiący wyposażenie dodatkowe mikroskopu. Analizę prowadzono w ujęciu jakościowym i ilościowym.

ANALIZA METALOGRAFICZNA

Analiza zglądów metalograficznych wyprasek po pełnym procesie obróbki cieplnej ujawniła występowanie struktury ziarnistej. Obserwowane ziarna w strukturze końcowej spieku zasadniczo zachowują formę cząstek (na bazie proszku żelaza dyfuzyjnie nasyconego aluminium w procesie spiekania wstępnego), a następnie ujednorodnione chemicznie w procesie spiekania zasadniczego. Odpowiednio dobrany skład stechiometryczny wsadu wejściowego zapewnia powstanie w całej objętości spieku fazy na bazie uporządkowanego roztworu wtórnego FeAl. W przypadku wypraski uzyskanej w wyniku prasowania statycznego tlenki stanowią zwarte struktury występujące na granicach ziaren (rys. 2a).

W miarę wzrostu częstotliwości błonki tlenkowe ulegają mechanicznej fragmentacji i równoczesnemu względnie równomiernemu rozmieszczeniu w intermetalicznej osnowie. Charakterystycznym zjawiskiem jest fakt, że przy częstotliwości obciążenia równej 20 Hz

występuje utrata wiązkości w strefie połączenia Al_2O_3 -FeAl. Efektem tego jest wypadanie cząstek tlenku podczas polerowania, co znajduje potwierdzenie w obserwowanym zjawisku „lapowania” (toczenie się twardej cząstki po polerowanej powierzchni próbki) (rys. 2b). Natomiast odpowiednio dobrany poziom częstotliwości obciążenia zapewnia uzyskanie dyspersyjnych cząstek Al_2O_3 „zakotwiczonych” w osnowie FeAl (co potwierdzono przy częstotliwości 40 i 60 Hz) (rys. 2c, d).



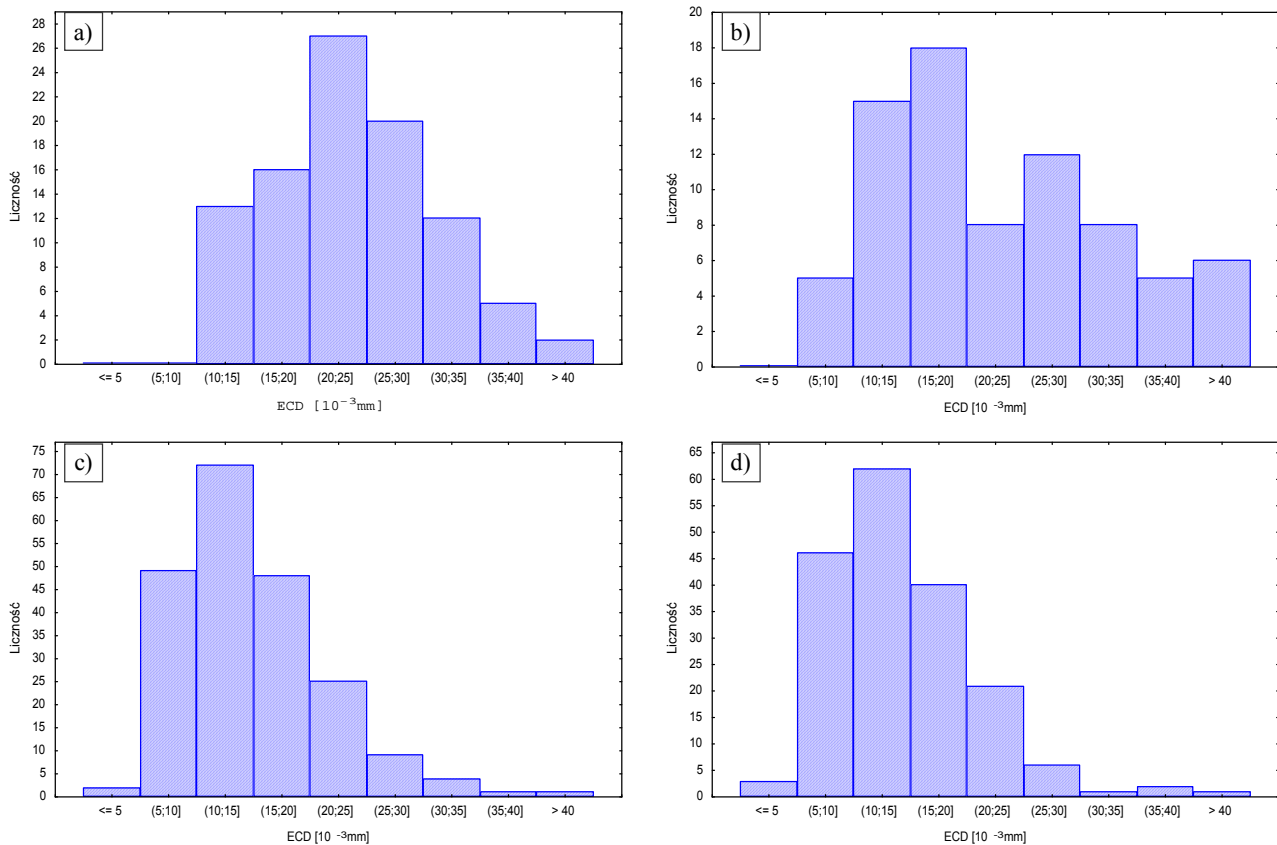
Rys. 2. Mikrostruktura i układ faz w spiekach po pełnym cyklu obróbki cieplnej: a) 300 MPa, statyczne, 620°C , b) 300 MPa, 20 Hz, 620°C , c) 300 MPa, 40 Hz, 620°C , d) 300 MPa, 60 Hz, 620°C

Fig. 2. Microstructure and phases distribution after full cycle of heat treatment: a) 300 MPa, static, 620°C, b) 300 MPa, 20 Hz, 620°C, c) 300 MPa, 40 Hz, 620°C, d) 300 MPa, 60 Hz, 620°C

WIELKOŚĆ ZIARNA

Właściwości mechaniczne materiału są ściśle powiązane z jego strukturą ziarnistą. Zgodnie z prawem Halla-Petcha wraz ze zmianą wielkości ziarna zmienia się jego zdolność do przenoszenia obciążeń. W klasycznym przypadku materiałów spiekanych wielkość ziarna jest pochodną wielkości cząstek proszków wsadu wejściowego. Jednak odpowiednio dobrane parametry technologiczne (wartość, cykliczność obciążenia i temperatura) procesu mogą przyczynić się do rozdrabniania zia-

cję. Obciążenie cykliczne $f = 20$ Hz wpływa nieznacznie na zmianę wartości ECD (rys. 2b). Zwiększa się natomiast wartość odchylenia standardowego (rozmycie populacji wyników wokół wartości średniej ECD), co świadczy o wzroście niejednorodności wymiarowej ziaren. Przy częstotliwości obciążenia o wartości 40 Hz następuje dalsza fragmentacja ziaren w stosunku do wymiarów cząstek proszku wsadowego (rys. 2c). Poprawia się jednorodność wymiarowa ziaren. Dalsze zwiększenie częstotliwości zmian obciążenia o kolejne 20 Hz nie wpływa już istotnie na zmianę średnicy ekwiwalentnej (rys. 2d), zaś histogram jest bliźniaczo podobny do uzyskanego dla próby $f = 40$ Hz. Świadczy to o ustabilizo-



Rys. 3. Histogramy średnicy ekwiwalentnej (ECD) ziaren w spiekach: a) 300 MPa, statyczne, 620°C, b) 300 MPa, 20 Hz, 620°C, c) 300 MPa, 40 Hz, 620°C, d) 300 MPa, 60 Hz, 620°C

Fig. 3. Histograms of grains equivalent diameter (ECD): a) 300 MPa, static, 620°C, b) 300 MPa, 20 Hz, 620°C, c) 300 MPa, 40 Hz, 620°C, d) 300 MPa, 60 Hz, 620°C

ren drogą mechanicznej fragmentacji, rekrytalizacji lub przemian fazowych.

Z uzyskanych histogramów rozkładu wielkości ziarna wynika, że ciśnienie prasowania 300 MPa powoduje dwukrotne zmniejszenie średnicy ekwiwalentnej (rys. 3a) w stosunku do wsadu wejściowego (40÷60 μm). Wprowadzenie obciążenia cyklicznie zmiennego wpływa korzystnie na rozdrobnienie struktury. Cząstki prasowanego proszku wykonują względem siebie ruch oscylacyjny, przyspieszając i intensyfikując fragmenta-

waniu zmian wymiarowych ziaren już poczynając od 40 Hz (ECD ziaren spieku przygotowanego w tych warunkach jest pięciokrotnie mniejsza od ECD cząstek proszku wsadu).

PODSUMOWANIE

Zaproponowany proces technologiczny pozwala uzyskać złożony materiał spieku na bazie fazy międzymetalicznej FeAl, z cząstkami Al₂O₃ rozmieszczonymi w objętości i po granicach ziaren intermetalicznej osnowy. Odpowiedni dobór częstotliwości obciążenia wpły-

wa korzystnie na strukturę spieku. Następuje rozdrobnienie struktury ziarnistej. Zwarte błonki tlenowe występujące na granicach ziaren (wcześniej cząstkach proszku wsadowego) ulegają fragmentacji, stanowiąc dyspersyjną fazę zbrojącą, równomiernie rozmieszczoną w osnowie intermetalicznej. Jednocześnie zwiększa się powierzchnia metalicznego styku ziaren, co ułatwia proces dyfuzji aluminium podczas spiekania wstępnego. Uzyskane na tym etapie opracowania technologii spiekania faz międzymetalicznych z układu Fe-Al korzystne efekty strukturalne były podstawą do przeprowadzenia kolejnych prób, zmodyfikowanych w kierunku przebudowy struktury spieku w efekcie rekrytalizacji lub kontrolowanych przemian fazowych. Cel ten realizowany jest poprzez podwyższenie temperatury spiekania wstępnego powyżej temperatury topnienia aluminium (spiekanie wstępne z fazą ciekłą) i dobór wartości ciśnienia prasowania. Modyfikacja już przyniosła zamierzone efekty, a eksperymenty są kontynuowane.

LITERATURA

- [1] Bystrzycki J., Varin R.A., Bojar Z., Postępy w badaniach stopów na bazie uporządkowanych faz międzymetalicznych z udziałem aluminium, *Inżynieria Materiałowa* 1996, 5, 137-149.
- [2] Deevi S.C., Sikka V.K., Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing and applications, *Intermetallics* 1996, 4, 357.
- [3] Williams J.C., Intermetallics for structural applications: potential, reality and road ahead, *Structural Intermetallics* 1997, ed. M.V. Nathal et al., TMS 1997, 3-8.
- [4] Durejko T., Problem tlenków w spiekach na osnowie faz z układu Fe-Al, II Szkoła Letnia Inżynierii Powierzchni, Młodzi Inżynierowie w Integracji z Unią Europejską, Ameliówka 2001.
- [5] Bojar Z., Durejko T., Józwiak S., Czujko T., Varin R.A., Microstructure and wear resistance of sintered intermetallics in Fe-Al system, 25th Canadian Metal Chemistry Conference, Sudbury 2001.

Recenzent
Władysław Włosiński